

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-194889

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

C30B 31/06

H01L 29/12

(21)Application number : 08-349050

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 26.12.1996

(72)Inventor : AZUMA KO
KAWAGUCHI KATSUHISA

(54) N-TYPE DIAMOND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an n-type diamond semiconductor by incorporating penta- or higher valent atoms having an electronegativity which is higher than that of C atoms and an ionization potential which is equal to or lower than that of C atoms as donor atoms into a diamond semiconductor.

SOLUTION: Penta- or higher valent atoms having an electronegativity which is higher than that of C atoms and an ionization potential which is not much higher than that of C atoms, e.g. Se, S, Br or I atoms are used as donor atoms. The ionization potential of the donor atoms is equal to or lower than that of a single bond of C atoms constituting a diamond semiconductor and is equal to or lower than that (13.831eV) of ethane. A small amt. of high purity selenium dioxide is dissolved in ethanol and diluted with acetone, and the resultant source gas is diluted with high purity gaseous H₂ and fed into a hot filament CVD reactor, where a diamond semiconductor film is formed on a silicon single crystal substrate preheated to $\geq 900^{\circ}$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2952342

[Date of registration]

16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-194889

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/04

C 3 0 B 29/04

S

31/06

31/06

H 0 1 L 29/12

H 0 1 L 29/14

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-349050

(22) 出願日

平成8年(1996)12月26日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 我妻 洸

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 川口 勝久

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

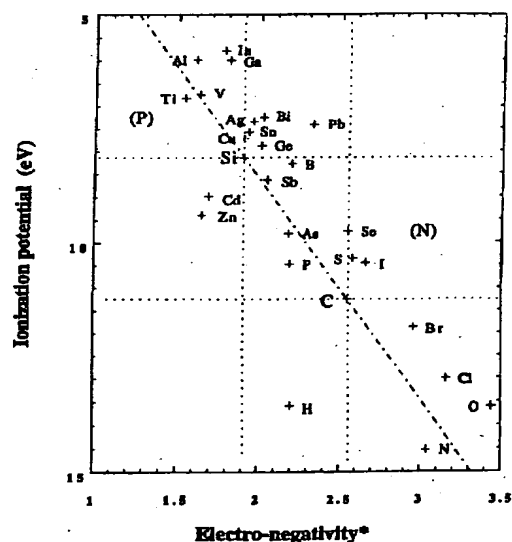
(74) 指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所長

(54) 【発明の名称】 n型ダイヤモンド半導体

(57) 【要約】

【解決手段】 ダイヤモンド半導体中に、Se, S, Br, Iなどの炭素原子より電気陰性度が大きく、且つイオン化ポテンシャルが炭素原子同士の単結合のそれ(13.831eV)以下で、5個以上の原子をドナー原子として添加したn型ダイヤモンド半導体。

【効果】 本願発明者らの得た理論的な考察に基づいて従来では考えられなかった原子をドナーとして良好なn型ダイヤモンド半導体を得ることができた。



* A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンド半導体中に、電気陰性度がC原子より大きく、且つイオン化ポテンシャルがC原子同士の単結合のそれ以下で、5価以上の原子をドナー原子として添加したことを特徴とするn型ダイヤモンド半導体。

【請求項2】 ドナー原子がSe, S, Br, Iから選ばれる請求項1記載のn型ダイヤモンド半導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、n型ダイヤモンド半導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、4価の炭素結晶のダイヤモンド構造によるダイヤモンド半導体は、これと同じ4価のシリコン結晶のダイヤモンド構造によるシリコン半導体に比べて開発が遅れている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これは、ダイヤモンド半導体に対して適当な不純物、特にドナー原子が見出されていないことによるものである。

【0004】 従来より行われているドナー原子乃至アクセプター原子を見出すために使用された理論をシリコン半導体について説明すると、n型シリコン半導体は、シリコンの単結晶に5価のリン(P)や砒素(As)原子を微量の不純物として添加することによって得られることが知られている。

【0005】 これは図1(b)の概念図に示すように、4価のシリコン結晶のダイヤモンド構造のシリコン原子の一部が5価のリン(P)や砒素(As)原子に置換され、5価の原子の最外殻の4個の電子と共有結合してダイヤモンド構造を保ち、残りの1個の電子がシリコンの結晶に電子を供給し、この不純物原子自身は正に帯電し、n型半導体になると理解されている。

【0006】 この電子を供給する正に帯電した不純物原子をドナー原子と呼ばれるが、このシリコン単結晶に供給された電子はほんの僅かなエネルギー(室温程度のkTで十分)でシリコン原子からの束縛から解放され、隣のシリコン原子へ移動可能になり、所謂伝導電子となる。

【0007】 また、シリコンの単結晶に3価のホウ素(B)やアルミニウム(Al)やガリウム(Ga)原子を微量の不純物として添加することによってp型シリコン半導体を得られることが知られている。

【0008】 この場合は図1(c)の概念図に示すように、4価のシリコン結晶のダイヤモンド構造のシリコン原子が一部3価の原子に置換され、3価の原子は隣接する4価のシリコン原子の最外殻の4個の電子と共有結合し、共有結合電子が1個不足した状態になるが、シリコンの単結晶から電子を1個受け取り共有結合を形成しダイヤモンド構造を保ち、電子を1個受け取った分だけこの不純物原子自身は負に帯電し、p型半導体になると理解されている。

【0009】 この電子を受け取る不純物原子をアクセプター原子と呼んでいるが、電子を供給したシリコン単結晶には電子の抜けた穴(hole)ができ、この場合ほんの僅かなエネルギー(室温程度のkTで十分)で隣のシリコン原子の束縛から解放された電子がこの穴(hole)に供給され、穴(hole)は隣の原子へ移動可能となると理解される。

【0010】 このような従来の理論に基づいた考察ではシリコンの単結晶に4価の炭素(C)原子が微量の不純物として添加された場合、SiCの結合(single bond)は4価同士のSi原子とC原子からなる共有結合で、両原子とも中性であると考えられていた。

【0011】 一方、シリコン単結晶に4価の炭素(C)原子が微量の不純物として添加された場合について、本願発明者らはシリコンと炭素の結合の特性をab-initio MO(Molecular Orbital/分子軌道法/RHF631G)を用いて計算した。

【0012】 計算に用いたモデルのメチルシラン(A1/CH₃SiH₃)及び比較のためにSi原子同士の結合(single bond)のモデルとしてジシラン(B1/Si₂H₆)とC原子同士の結合(single bond)のモデルとしてエタン(C1/C₂H₆)も併せて図2に示し、更に計算結果の概要を下記表1及び図3に示す。

【0013】

【表1】

10

20

30

HOMO and LUMO level and Atomic Charge by RHF/6-31G**
Si-C model of A,B, and C series

calculation model	bond valence HOMO level LUMO level net atomic charge (atomic charge)	model ABC series A/B/C/6-31G**		
		Model A series RHF/6-31G**	Model B series RHF/6-31G**	Model C series RHF/6-31G**
1 single bond	1 single bond HOMO level Max. of W.F.C.	A1 H ₃ Si-CH ₃ -12.2960 eV C/2pz: .4096	B1: H ₃ Si-SiH ₃ -10.9409 eV Si/3pz: .41105	C1: H ₃ C-CH ₃ -13.8317 eV C/2pz: .4015
	LUMO level Max. of W.F.C. net atomic charge (atomic charge)	4.3085 eV Si/4pz: 1.4339 C: -.2382(-.6484) Si: .2382(.7783)	3.8091 eV Si/4s: 1.56279 Si: 0. (.475214)	6.5975 eV C/2s: 1.7252 C: 0. (-.3346)
2 double bond	2 double bond HOMO level Max. of W.F.C.	A2 H ₂ Si=CH ₂ -8.4570 eV C/2pz: .3798	B2 H ₂ Si=SiH ₂ -7.4417 eV Si/3pz: .37697	C2 H ₂ C=CH ₂ -10.1867 eV C/2pz: 0.3746
	LUMO level Max. of W.F.C. net atomic charge (atomic charge)	2.4991 eV Si/4pz: .7488 C: -.2527(-.5451) Si: .2527(.5183)	1.2787 eV Si/4pz: .71223 Si: 0. (.2161)	4.9732 eV C/3pz: .73656 C: 0. (-.2544)
3 conjugated double bond (a hexagonal cell model)	3 conjugated double bond HOMO level Max. of W.F.C.	A3 Si ₃ C ₃ H ₆ -8.1380 eV C/4pz: .3599	B3 Si ₆ H ₆ -6.9716 eV Si/3py(o): .3052	C3 C ₆ H ₆ -9.0834 eV C/2pz: .31426
	LUMO level Max. of W.F.C. net atomic charge (atomic charge)	2.2160 eV Si/4pz: .6574 C: -.5854(-.7543) Si: .5854(.7249)	0.3169 eV Si/4py: .5109 Si: 0. (+0.1)	4.0552 eV C/3pz: .56895 C: 0. (-.1477)

【0014】以上の計算結果によれば、Si原子もC原子も中性でなく、Si原子は正(0.2382/net atomic charge)に、C原子は負(-0.2382/net atomic charge)に帯電する結果が得られた。

【0015】この結果からすると、Si原子は正に帯電しているので、ドナーと考えられるが、本願発明者らの先のab-initio MOの計算結果は、SiCの結合(single bond)イオン化ポテンシャル(12.2396eV/ 表1のモデルA1)はSi原子同士の結合(single bond)のイオン化ポテンシャル(11.0214eV/ 表1のモデルB1)とC原子同士の結合(single bond)のそれ(13.9334eV/ 表1のモデルC1)との中間の値を示している。

【0016】これは、Si原子とC原子の最外殻の軌道がオーバーラップし、電子親和力の違いにより、Si原子の最外殻軌道の価電子がオーバーラップしたC原子の最外殻軌道に少し偏って存在していることを示している。

【0017】即ち、Si原子もC原子も内殻はシールド

されているので無視すると、どちらも+4の電荷を中心以最外殻に4個の電子を持つ構造と考えられ、中心の電荷はどちらも同じ+4であるが、Si原子とC原子の最外殻軌道半径はSi原子は3pでC原子は2pであり、C原子の最外殻軌道半径の方がかなり小さいため、図4の概念図に示すように、オーバーラップした価電子はC原子の方に引かれて偏っており、このため上述のようにSi原子は正に、C原子は負に荷電する結果が得られるのである。

【0018】したがって、この電子過剰になったC原子の電子構造を考察するならば、最外殻電子が4個の炭素原子単独の場合に比べてSi原子と結合した場合のC原子のイオン化ポテンシャルは電子過剰になった分だけ炭素原子のイオン化ポテンシャル V_{ip} よりも小さな値になっていて、電子を出し易くなると考えられる(図3参照)。

【0019】また、C原子と結合している電子不足になったSi原子について見れば、最外殻電子が4個のシリ

コン原子単独の場合に比較し、Si原子の第1イオン化ポテンシャルは電子不足になった分だけシリコン原子のイオン化ポテンシャル V_{ip} よりも第2イオン化ポテンシャルに近い大きな値になっていて、電子を出し難いと考えられる。

【0020】このことを考え併せると、この電子過剰になったC原子がドナー原子であり、このC原子の最外殻電子が伝導帯にドナーされることを示していると考えられる(図3参照)。

【0021】Si原子については、電子不足になり、アクセプター原子になっていることを示していると考えられる。

【0022】このことは、表1のMOの計算結果を見ると、HOMO(最大被占軌道/Highest Occupied Molecular Orbital)は σ 軌道(single bond)で、波動関数の係数の最大値(Max. of W.F.C./wave function coefficientの最大値)はC原子の最外殻占有軌道(2pz)にあり、またLUMO(最低非被占軌道/Lowest Unoccupied Molecular Orbital)も σ 軌道で、波動関数の係数の最大値(Max. of W.F.C./wave function coefficientの最大値)はSi原子の最外殻非占軌道にあることを示していることから明らかである。

【0023】更に、SiCの2重結合(double bond/表1のモデルA2)及び共役(conjugated double bond/表1のモデルA3)の計算結果もやはり表1に示すように、HOMO(π 軌道)の波動関数の係数の最大値(Max. of W.F.C./wave function coefficientの最大値)はC原子の最外殻占有軌道にあり、またLUMO(π 軌道)の波動関数の係数の最大値(Max. of W.F.C./wave function coefficientの最大値)はSi原子の最外殻非占軌道にあることを示している。

【0024】以上のSi原子とC原子間の結合(bond)の特性の計算結果から考察して次のような結論を導き出せる。(1) 上述の従来の理論ではSiC半導体結晶中のSi原子、C原子何れも中性と考えられていたが、シリコン単結晶中の炭素はドナー原子であり、SiC半導体結晶中においてもC原子はドナー原子であり、Si原子はアクセプター原子である。即ち、Si原子は正に、C原子は負に荷電し、Si原子が電子プアーになり、アクセプター原子になっている。

【0025】したがって、SiCは両性の真性半導体と考えられているが、Siのアクセプターレベルが浅いことから考えると、SiC半導体はp型半導体の特性をより鮮明に示し、補償度が大きいであろうことが推定されるが、事実そのような特性を示している。

【0026】(2) また、本願発明者らの行ったab-initio MOの計算結果は、C原子は負に荷電するが、ドナー原子であることを示している。この計算結果は、C原子とSi原子の電気陰性度乃至電子親和力の違いから考えると、図3から明らかなように至極当然の結果である。

【0027】一方、窒素をドーブした β -SiCの窒素ドナーの活性化エネルギーは34-38meVであるのに対してnon-dopedのn型 β -SiCのunknown donorの活性化エネルギーは18-25meVであるとの実験結果が報告されている。

【0028】これによれば、SiCの活性化エネルギーの実験値は窒素原子をドナーと考えた値の半分程度であるが、これらの実験結果は本願発明者らの計算結果が示すようにC原子がドナーであると考えないと説明することができない。

【0029】即ち、Si原子のイオン化ポテンシャルが8.151eVであるのに対して、C原子のイオン化ポテンシャルは11.256eVであり、N原子のイオン化ポテンシャルの14.53eVよりもずっと小さく、ドナーレベルもN原子のそれよりもずっと浅いと考えられる。

【0030】活性化エネルギーはドナー原子のイオン化ポテンシャルとSi原子のイオン化ポテンシャルとの差に比例すると仮定すると、C原子はイオン化ポテンシャルの差が約3.1eVで、N原子はイオン化ポテンシャルの差は約6.4eVであり、SiCの活性化エネルギーの実験値がN原子をドナーと考えた値の半分程度であることは、このように、C原子をドナーと考えると理解でき、実験結果を良く説明しているといえる。

【0031】なお、この実験結果はN原子がSiCのn型のドナー原子として不適当であることも示しているが、本願発明者らが得た以上の理論的考察から、原子の電気陰性度乃至電子親和力とイオン化ポテンシャルのプロット図より適当なn型のドナー原子、p型のアクセプター原子を選択することができる。

【0032】図5は、各種原子の電気陰性度とイオン化ポテンシャルのプロット図を示すものであるが、例えばSi原子に対して適当なp型のアクセプター原子は、電気陰性度がSi原子より小さく、且つイオン化ポテンシャルがSi原子より小さな原子、即ち図中Si原子の左上部に存在する原子がそれに該当するアクセプター原子であることを示している。

【0033】Si原子に対して適当なn型のドナー原子は、電気陰性度がSi原子より大きく、且つイオン化ポテンシャルがSi原子のそれよりも余り大きくない原子、即ち図中Si原子の右部で余り下方でない部分に存在する原子がそれに該当するドナー原子であることを示している。

【0034】更に、本願発明者らが得た理論的考察から、ダイヤモンド半導体にSi原子を不純物として導入するとp型ダイヤモンド半導体を作成することができる。

【0035】また、本願発明者らの得た理論によればC原子に対してドナー原子となる不純物原子を添加すれば、現在作成が難しいとされるn型ダイヤモンド半導体も作成される。

【0036】即ち、n型ダイヤモンド半導体を作成するのに適当なドナー原子は、電気陰性度がC原子のそれよりも大きく、且つイオン化ポテンシャルがC原子のそれよりも余り大きくない、具体的にはダイヤモンド半導体を構成するC原子同士の単結合のそれ以下、更に具体的には例えばエタン(C_2H_6)のそれ(13.831eV)以下の5個以上の原子であり、この条件に合致するドナー不純物の有力な候補は図5においてSe, S, Br, Iであると結論できる。

【0037】

【課題を解決するための手段】この発明は、以上のような本願発明者らが得た知見に基づいて電気陰性度がC原子のそれより大きく、且つイオン化ポテンシャルがC原子同士のそれ以下で、5個以上の原子をドナー原子としてダイヤモンド半導体中に添加したn型ダイヤモンド半導体を提案するものである。

【0038】ここで、好ましいドナー原子としてはS, e, S, Br, Iを挙げることができる。

【0039】

【実施例】以下、この発明の実施例を示す。

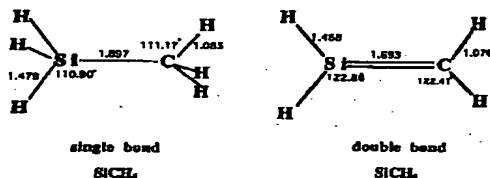
実施例1

少量の高純度の二酸化セレン(SeO_2)をエタノール(C_2H_5OH)に溶解し、これを有機溶媒のアセトン($CH_3)_2CO$ で希釈したソースガスを、高純度(99.99999%)の水素ガス(H_2)で希釈し、ホットフィラメントCVD反応炉内に搬送し、900℃以上に予加熱したシリコン単結晶基板上にダイヤモンド半導体膜を成膜させた。作成した人工ダイヤモンド薄膜を4端子法及びHall測定により、抵抗率が約 $1.0 \times 10^{-2} \Omega cm$ の良好なn型ダイヤモンド半導体膜を作成することが確認できた。

【0040】実施例2

高純度のメタンガス(CH_4)に高純度のセレン化水素(H_2Se)を極少量(0.02mol%)添加したソースガスを、高純度(99.99999%)の水素ガス(H_2)で希釈(0.05%)し、マイク

【図2】



ロ波(2.45GHz) プラズマCVD反応炉(50 ~1000Pa/230 Pa)内に搬送($50 mm s^{-1}$)し、予加熱(850℃)したシリコン単結晶基板($\langle 100 \rangle$)上及び β -SiC基板上にダイヤモンド半導体膜を成膜させた。作成したダイヤモンド薄膜を4端子法及びHall測定により、抵抗率が約 $2.5 \times 10^2 \Omega cm$ の良好なn型ダイヤモンド半導体膜を作成させることが確認できた。

【0041】実施例3

高純度の二酸化セレン(SeO_2)とエタノール(C_2H_5OH)を混合し、これをアセトン($(CH_3)_2CO$)で希釈したソースガスを、高純度(99.99999%)の水素ガスで希釈(2vol%)し、ホットフィラメントCVD反応炉(100Torr)に搬送(50 SCCM)し、予加熱(850℃)したシリコン単結晶基板($\langle 100 \rangle$)上に成膜させた。作成した薄膜を4端子法及びHall測定により、抵抗率が約 $4.5 \times 10^2 \Omega cm$ の良好なn型ダイヤモンド半導体膜が作成されていることが確認できた。

【0042】

【発明の効果】以上要するに、この発明によれば本願発明者らの得た理論的な考察に基づいて従来では考えられなかった原子をドナーとして良好なn型ダイヤモンド半導体を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の理論に基づくn型或はp型シリコン半導体の原理説明図で、(a)は不純物をドーブしない状態、(b)はP原子をドーブしてn型にした状態、(c)はA1原子をドーブしてp型にした状態。

【図2】計算に用いたSiCの分子モデルを示す図

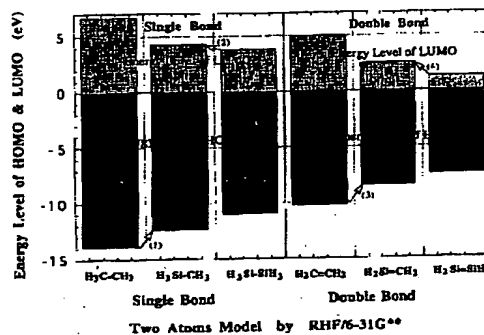
【図3】HOMOとLUMOのエネルギーレベルを示す図

30

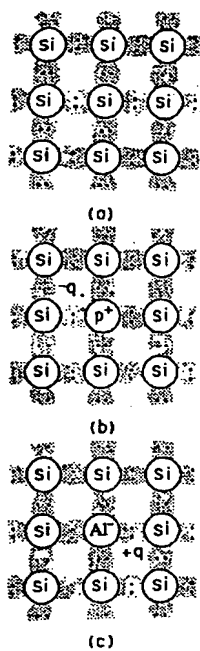
【図4】Si-Cの結合における荷電子電荷の分布状態を示す図

【図5】各種原子の電気陰性度とイオン化ポテンシャルをプロットした図

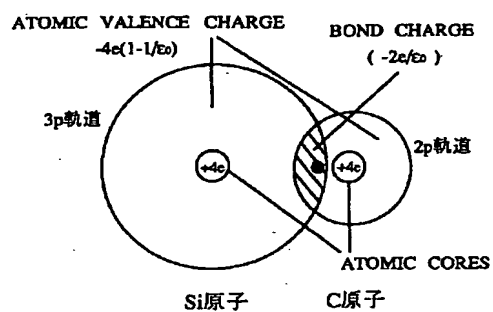
【図3】



【図1】



【図4】



【図5】

